

Ifw

Docket No. 248184US0/ims

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Katsuhiko YAMAZAKI, et al.

GAU: 1774

SERIAL NO: 10/765,139

EXAMINER:

FILED: January 28, 2004

FOR: METHOD FOR MANUFACTURING MAGNETIC PAINT, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

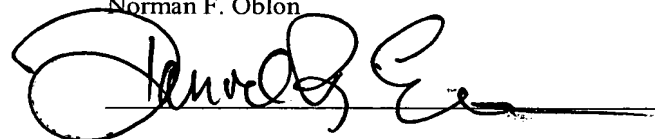
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2003-018540	January 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



Daniel R. Evans, Ph.D.
Registration No. 55.868

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 8 5 4 0
Application Number:

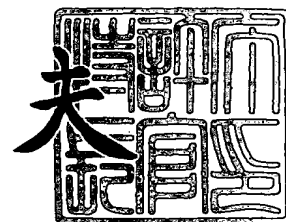
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 8 5 4 0]

出 願 人 T D K 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 9904579

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/842

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 山▲崎▼ 勝彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 井出 勉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 田中 裕幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096714

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100096161

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 敬子

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 026516**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁性塗料の製造方法および磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともバインダと、溶剤と、磁性粉末とを含有する混合液を、分散用媒体を用いた分散機にて、予備分散工程および本分散工程の 2 つの分散工程により分散させて磁性塗料を製造するにあたり、前記本分散工程として、前記磁性粉末の平均長軸長 x (nm) との間で下記式、

$$y \leq 0.01x$$

の関係を満足する平均粒径 y (nm) の分散用媒体を用いた分散を行い、磁性塗料を得ることを特徴とする磁性塗料の製造方法。

【請求項 2】 前記磁性粉末として、平均長軸長 x が 100 nm 以下であるものを用いる請求項 1 記載の磁性塗料の製造方法。

【請求項 3】 前記本分散工程における分散用媒体として、平均粒径 y が 0.8 nm 以下であるものを用いる請求項 1 または 2 記載の磁性塗料の製造方法。

【請求項 4】 前記混合液の本分散工程における塗料濃度を、固形分濃度 5 ~ 20 質量%の範囲とする請求項 1 ~ 3 のうちいずれか一項記載の磁性塗料の製造方法。

【請求項 5】 非磁性支持体上に、直接または非磁性層を介して、請求項 1 ~ 4 のうちいずれか一項記載の製造方法により得られた磁性塗料が塗布されて、磁性層が形成されていることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は磁性塗料の製造方法および磁気記録媒体に関し、詳しくは、分散用媒体を充填した分散機を用いて分散を行う際の分散条件を改良して、高記録密度化に対応した微粒子の磁性粉末の分散を良好に行うことにより、表面平滑性に優れた磁気記録媒体を得ることのできる磁性塗料の製造方法、およびそれにより得られる磁性塗料（以下、単に「塗料」とも称する）を用いた磁気記録媒体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

一般に、磁気記録媒体製造用の磁性塗料は、磁性粉末、バインダ、有機溶剤およびその他の必要成分からなる磁性塗料組成物を、ガラスビーズ等の分散用媒体が混合槽内に充填されてなる分散機に供給し、その混合槽内に内設された攪拌装置で分散用媒体とともに強制攪拌する等の工程を経て製造されている。

【0003】

一方、ビデオ、オーディオ機器またはコンピュータ等に用いる磁気記録媒体は、近年ますます高記録密度化が進み、そのために記録波長は短く、記録トラック幅は狭く、記録媒体厚は薄くして、最小記録単位を小さくする方向に向かっている。その対処のため、磁性粉末としては、微粒子で大きな磁気エネルギーを有する強磁性金属粉末が使用されるようになってきている。

【0004】

磁気記録媒体において短波長記録の高い再生出力や良好なS/N比を得るためには、磁性粉末が磁性塗料中で十分な分散性を有し、形成される磁性層が良好な表面平滑性を有していることが重要となる。従って、磁性塗料中における磁性粉末の分散性の改良に関しては、これまでに種々検討がなされてきており、例えば、分散用媒体の材質に係る技術としては、特許文献1、特許文献2、特許文献3等に記載がある。また、分散工程における分散用媒体の充填量等の分散条件に係る技術については、例えば、特許文献4に記載がある。さらに、本出願人においても、特許文献5において、磁性塗料の製造に係る分散条件の改良により、諸媒体特性に優れた磁性塗料および磁気記録媒体を得る技術を提案している。

【0005】**【特許文献1】**

特開昭60-211637号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開昭64-57422号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献3】

特開平1-290122号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献4】

特開 2000-339678 号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献5】

特開 2001-81406 号公報（特許請求の範囲等）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、磁性粉末の微粒子化が進むと、使用する分散用媒体についても、より径の小さなものを使用しないと十分な分散度を得ることが困難となる。しかし、分散用媒体の径が小さくなると媒体 1 個あたりの重量が軽くなるので、十分な衝突力を得ることができない場合があり、そのために十分な分散度を得ることができなくなるという問題があった。

【0007】

そこで本発明の目的は、分散条件を適切に設定することにより、高記録密度化に対応した微粒子の磁性粉末の分散を良好に行って、分散性に優れた磁性塗料を得ることができる磁性塗料の製造方法、および、良好な表面平滑性を有する磁気記録媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の磁性塗料の製造方法は、少なくともバインダと、溶剤と、磁性粉末とを含有する混合液を、分散用媒体を用いた分散機にて、予備分散工程および本分散工程の 2 つの分散工程により分散させて磁性塗料を製造するにあたり、前記本分散工程として、前記磁性粉末の平均長軸長 x (nm) との間で下記式、

$$y \leq 0.01x$$

の関係を満足する平均粒径 y (mm) の分散用媒体を用いた分散を行い、磁性塗料を得ることを特徴とするものである。

【0009】

本発明の製造方法においては、前記磁性粉末として、平均長軸長 x が 100 nm 以下であるものを好適に用いることができ、また、前記本分散工程における分

散用媒体としては、平均粒径 y が 0.8 mm 以下であるものを用いることが好ましい。また、前記混合液の本分散工程における塗料濃度は、固形分濃度 $5 \sim 20$ 質量%の範囲とすることが好適である。

【0010】

また、本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、直接または非磁性層を介して、上記本発明の製造方法により得られた磁性塗料が塗布されて、磁性層が形成されていることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態につき図面を参照しつつ説明する。

前述したように、磁気記録媒体の磁性塗料は、磁性粉末、バインダ、溶剤およびその他添加剤等より形成される。塗料を製造する際のかかる塗料組成物の塗料化工程の一好適例のフローチャートを図1に示す。

【0012】

図示するように、塗料の製造に際しては、バインダ11、溶剤12、磁性粉末13、分散剤14および研磨材15等を順次混合し、混練、溶解、分散等の工程を経て塗料化を行う。なお、本発明に係る塗料の成分としては、少なくとも磁性粉末、バインダおよび溶剤を含有すればよく、分散剤および研磨材等は所望に応じ適宜添加することができるものである。本発明においては、この塗料化の工程のうち、予備分散工程（図中のS04）の後に行う本分散工程（図中のS06）における分散条件を適切に決定することにより、微粒子の磁性粉末であっても、磁性塗料中での良好な分散性を実現することができる。

【0013】

具体的には、本分散工程（S06）における分散条件として、使用する磁性粉末の平均長軸長 x （nm）との間で下記式、

$$y \leq 0.01x$$

好ましくは下記式、

$$y \leq 0.008x$$

の関係を満足する平均粒径 y （mm）の分散用媒体を用いて、混合液の分散を行

う。上記分散条件に従い本分散処理を行うことにより、微粒子の磁性粉末であっても混合液中にて良好な分散状態を形成することができ、最終的に得られる磁性塗料により形成される磁性層において、良好な表面平滑性を実現することができる。磁性粉末の平均長軸長 x (nm) に対し上記式を満たさない平均粒径 y (mm) の分散用媒体を用いた本分散工程では、磁性粉末が1次粒子径まで十分にほぐれず、本発明の所期の効果が得られない。

【0014】

かかる本分散工程 (S06) における分散用媒体としては、具体的には、平均粒径 y が 0.8 mm 以下であるものを好適に用いることができる。また、本分散工程 (S06) においては、高濃度状態での予備分散工程 (S04) を経た混合液の分散を行うが、その混合液の塗料濃度は、固形分濃度 5～20 質量%の範囲とすることが好適である。これにより、上記条件を満たす分散用媒体との組み合わせで、磁性層の形成に好適な塗料を得ることができ、特に、薄膜の磁気記録媒体の製造に有利である。固形分濃度が高すぎると、上記式を満たす平均粒径の分散用媒体では、平均粒径が小さい分、その質量が小さいため、動きが阻害されて、十分に分散能力を発揮することができず、磁性粉末が1次粒子径まで十分にほぐれにくい。また、塗料の圧力が高くなりやすく、流量を増やせないなどの設備的不具合が生ずる。

【0015】

また、本分散工程 (S06) における分散用媒体の充填率、分散周速および滞留時間については、分散用媒体の平均粒径に応じて適宜設定することができ、特に制限はされない。例えば、分散周速や充填率が異なっても、滞留時間を十分に取ることにより、最終的には磁性粉末を、用いた分散用媒体の平均粒径に応じた程度に分散することができる。通常、分散用媒体を小径化した場合には、その質量減少に伴う衝突エネルギーの減少分を補うために、充填率および分散周速を上げることが好ましい。例えば、分散用媒体の平均粒径 y が 0.8 mm 以下である場合には、充填率は 70～90%程度とすることができる。充填率が 70%より低いと分散に時間がかかる一方、90%を超えると混合液の入る量が少なくなり、効率が悪くなる傾向がある。ここで、充填率とは、容器内に分散用媒体を

投入したときの見掛けの容積を V_1 、分散用媒体の真の容積を V_2 、容器内部の混合液の容積を V_3 としたとき、 $100V_1 / (V_2 + V_3)$ として定義される。

【0016】

なお、分散周速は $8 \sim 15 \text{ m/s}$ 程度が好ましく、大きすぎると、分散設備や塗料の発熱が大きくなるとともに、非磁性粉末や磁性粉末の折れが発生しやすくなり、その一方、小さいと、顔料が1次粒子径まで十分にほぐれにくくなる傾向がある。また、滞留時間については、分散用媒体の平均粒径、充填率および分散周速に応じて適宜設定すればよく、例えば、分散度合の目安として、塗料を塗布してその塗膜の光沢などを測定し、光沢の十分飽和するまでを滞留時間とすることができ、ベッセル容量4リットルの分散機では、 $5 \sim 30$ 分程度とすることができる。

【0017】

以下、図1に示すフローチャートに基づいて、本発明の一好適例の塗料の製造方法を工程順に具体的に説明する。

まず、樹脂材料等からなるバインダ11を溶剤12に溶解して、バインダ溶液16を作製する(S01)。次いで、得られたバインダ溶液16と、磁性粉末13と、分散剤14と、研磨材15とを混練し(S02)、さらに溶剤12を添加して、溶解することにより(S03)、少なくともバインダ11、磁性粉末13および溶媒12を含む混合液を得る。ここで、かかる混合液の作製方法としては、公知の方法を適宜用いることができ、例えば、連続ニーダ、加圧ニーダ等を使用して材料の混練を行った後、ディゾルバー等を用いて、溶剤を添加しながら攪拌、溶解を行って、混合液を作製することができる。材料の混合順序についても、図示する例に特に制限されるものではない。

【0018】

このようにして得られた混合液を、あらかじめ分散用媒体を所定充填量投入しておいた分散機のベッセル内に供給して、ベッセルに内设した、多数の攪拌用ディスク、翼状攪拌体または攪拌用ピン等を備える攪拌装置を所定周速で回転させて、予備分散処理を行う(S04)。この予備分散処理(S04)は、高濃度塗

料で分散を行うものであるが、これは、通常、バインダや磁性粉末と溶媒との混練により得られる混合液は大きな凝集塊を含むことから、これをほぐす目的で、凝集塊と分散用媒体との衝突回数を増やすためである。本発明においては、これにより、塗料を一旦一様に分散された状態とした後、本分散処理で使用する質量の軽い小さい粒径の分散用媒体が、塗料中で十分に動き回って分散能力を発揮できるように、塗料を希釈して濃度を下げてから、本分散を行うことになる。

【0019】

予備分散処理は、高濃度（例えば、固形分濃度約 25～40 質量%程度）の混合液中にて磁性粉末を適度に分散させることができるものであればよく、その処理条件についても、従来公知の分散条件で行えばよく、特に制限されない。例えば、ベッセル容量 4 リットルの分散機にて、平均粒径 0.8 mm 程度の分散用媒体を用い、分散周速 8 m/s 程度で、滞留時間 30 分程度で処理すればよい。また、分散用媒体の充填率は、55～85%が好ましい。

【0020】

次に、上述のようにして磁性粉体 13 が予備分散された混合液中に溶剤を添加して、前記したような所望の塗料濃度となるよう希釈した後（S05）、前述の本分散処理を行う（S06）。ここで、塗料濃度は、この希釈工程（S05）において最終的な濃度とする必要はなく、塗料の経時安定性を向上するためや所望の塗布適性を得るために、本分散工程（S06）の途中またはその後に更に希釈したり、また、塗布の直前に希釈することも可能である。

【0021】

さらに、この本分散処理（S06）の後、フィルタにより濾過することで（S07）、磁性塗料を製造することができる。濾過条件としては、例えば、100%濾過精度 2.0 μ m より高濾過精度のフィルタにて行うことが好適である。2.0 μ m より大きな異物は記録再生時に大きなエラーとなる傾向にあるため、除去することが好ましい。

【0022】

以上のようにして得られた磁性塗料を用いて磁性層を塗布形成する手順としては、まず、非磁性支持体上に、直接または非磁性層を介して磁性塗料を塗布した

後（S08）、流動性が十分に残っているうちに、磁場中を通過させることにより磁性粉末の方向性を揃える磁場配向処理を行う（S09）。その後、溶剤を蒸発させ固体状態にする乾燥処理を行ってから（S10）、表面性を改善し磁性粉末の詰まり具合を向上させるカレンダ表面処理と、所望の形状への裁断処理等の後処理とを行うことにより（S11）、磁性層を形成することができる。なお、上記カレンダ表面処理は、磁気記録媒体を、交互に配置された金属ローラー弾性ローラー間または金属ローラー金属ローラー間を所定の温度と圧力を加えた状態で通過させることにより行うことができる。

【0023】

本発明の磁気記録媒体は、上記手順に従い、非磁性支持体上に磁性層を塗布形成することにより製造することができる。また、必要に応じて、非磁性支持体の非磁性層および磁性層を形成した面の反対側の面に、バックコート層を設けてもよい。

【0024】

本発明に用いる分散機としては、ピン型ミルやサンドミルを代表的に挙げるができるが、ピン型ミルは、後述する構造上、分散用媒体に回転エネルギーを伝えやすいので、特により径の小さい分散用媒体には、ピン型ミルを用いることが好適である。このピン型ミルの一例の概略断面図を図2に示す。図示するように、分散機としてのピン型ミル1は、塗料成分の混合液を収容する横長円筒状の容器（ベッセル）2と、容器2の内壁面に半径方向に突き出るように固定された複数の第一のピン3と、同じく複数の第2のピン5が突設されモータ（図示せず）により回転駆動される回転軸4と、容器2に設けられた混合液の入口6と、混合液の出口7とを備えている。分散処理に際しては、図示するように、このピン型ミル1の容器2内部に分散用媒体（ビーズ）8が充填される。

【0025】

第2のピン5は、回転軸4の半径方向に設けられており、この第2のピン5と容器2の内壁から突出する第一のピン3とは、回転軸方向に適宜間隔をもって交互に、その先端部が半径方向に部分的に重なるように構成されている。これら第1のピン3および第2のピン5が攪拌用ピンとなって、回転軸4の回転により機

能する攪拌装置を構成する。ここで、第2のピン5の先端における回転速度が、この攪拌装置、即ち、分散機としてのピン型ミル1における分散周速である。

【0026】

分散処理のなされる混合液は、入口6から容器2内に供給され、固定された第1のピン3と回転する第2のピン5との間を通過しながら分散機の容器2内の分散用媒体8により分散処理を受け、出口7から排出される。この場合、十分な分散性を得るために、必要に応じて排出された混合液を再度入口6から容器2内に供給（「循環供給」と呼ぶ）してもよく、また、複数のピン型ミル1を直列に多段に配置して、混合液をこれら装置により順次分散処理するようにしてもよい。

【0027】

また、図3（イ）に、分散機他の例としてのサンドミルの概略断面図を示す。図示するサンドミル21は、混合液を収容する縦長円筒状の容器（ベッセル）22と、回転ディスク25が複数突設されモータ（図示せず）により回転駆動される回転軸24と、容器22に設けられた混合液の入口26と、混合液の出口27とを備え、ピン型ミル1の場合と同様に、容器22内部には分散用媒体（ビーズ）28が充填されている。

【0028】

回転ディスク25は、図3（ロ）の平面図に示すように、円板状に構成され、複数の孔25aを有している。ポンプ等により入口26から送り込まれた混合液は、回転する複数のディスク25により攪拌されながら、分散機のベッセル2内の分散用媒体28により分散処理を受け、出口27から排出される。

【0029】

これら分散機においては、ベッセル内に充填された分散用媒体は、回転軸の回転に伴いピンないしディスクによって攪拌され、運動エネルギーを与えられる。ここで、図2に示すピン型ミル1と、図3に示すサンドミル（回転ディスク型）とを比較すると、図2のピン型ミルでは、上述したように、第2のピン5と第1のピン3とが部分的に重なるように構成されているため、すべての分散用媒体がピンにより運動エネルギーを与えられる。一方、図3の回転ディスク型では、ディスクの外周部とベッセルの内壁との間に空間が存在するため、この部分に存在

する分散用媒体にはディスクの回転による運動エネルギーが伝わりにくく、この部分を通過する塗料は分散されにくい。

【0030】

分散機としては、上述のピン型ミルやサンドミル以外にもアニュラー型ミルや混合槽内に内设された攪拌装置を持つ他の分散機であってもよく、制限されるものではない。攪拌装置は、前述したように、攪拌用ディスク、翼状攪拌体または攪拌用ピン等であってよい。

【0031】

また、分散用媒体としては、前述の粒径を満足することができるものであれば材質等の他の条件には特に制限はないが、セラミックが好ましく、特に耐磨耗度の観点から、ジルコニアがより好ましい。分散用媒体は小径のビーズ状にしたものが用いられ、その比重は好ましくは $2.0 \text{ g/cc} \sim 6.5 \text{ g/cc}$ であり、より好ましくは $3.8 \text{ g/cc} \sim 6.0 \text{ g/cc}$ である。

【0032】

本発明の磁気記録媒体においては、塗料の塗料化工程における分散処理に係る上記条件を満たすものであれば、具体的な磁気記録媒体の構成材料等については特に制限されないが、例えば、以下のようなものを用いることができる。

【0033】

磁性粉末としては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 との固溶体、Co化合物被着型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co化合物ドーブ型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co化合物被着型 Fe_3O_4 、Co化合物ドーブ型 Fe_3O_4 、Co化合物被着型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とCo化合物被着型 Fe_3O_4 との固溶体、Co化合物ドーブ型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とCo化合物ドーブ型 Fe_3O_4 との固溶体、 CrO_2 等の酸化物強磁性粉末、 Fe-Co-Ni 合金、 Fe-Al 合金、 Mn-Bi 合金、 Fe-Al-P 合金、 Fe-Co-Ni-Cr 合金、 Fe-Ni-Zn 合金、 Fe-Co-Ni-P 合金、 Fe-Ni 合金、 Co-Ni 合金、 Co-P 合金、 Fe-Mn-Zn 合金、 Fe-Ni-Cr-P 合金等、Fe、Ni、Coを主成分とする従来公知の金属磁性粉末が挙げられる。

【0034】

また、本発明は、特に、高記録密度に対応した微粒子の磁性粉末の分散に好適に適用でき、磁性粉末として、平均長軸長 x が 100 nm 以下、特に、40 ~ 80 nm の針状強磁性金属粉末を用いる場合に有利である。なお、平均長軸長が 150 nm を超えると、磁気記録媒体に要求される電磁変換特性（特に、S/N および C/N 特性）を十分に満足することができなくなる傾向にあるので、好ましくない。また、バリウムフェライト等の六方晶形酸化鉄粉末を用いることもできる。六方晶形酸化鉄粉末の板状比は 2 ~ 7 が好ましい。また、TEM 観察による平均一次板径が 10 ~ 50 nm であることが好ましい。大きいと、磁性層の表面性が悪化する傾向にある。

【0035】

ここで、平均長軸長の測定方法としては、テープ片から磁性粉末を分別、採取して、透過型電子顕微鏡（TEM）により撮影した写真から粉末の長軸長を図ることにより求めることができる。その手順の一例を以下に示す。（1）テープ片からバックコート層を溶剤で拭き取り、除去する。（2）非磁性支持体上に下層非磁性層と上層磁性層が残ったテープ片試料を、5% NaOH 溶液に浸漬し、加熱、攪拌する。（3）非磁性支持体から脱落させた塗膜を水洗し、乾燥する。（4）この塗膜をメチルエチルケトン（MEK）中で超音波処理し、マグネッスターを用いて磁性粉末を吸着させて集める。（5）残渣から磁性粉末を分離、乾燥する。（6）専用のメッシュに（4）、（5）で得られた磁性粉末を夫々採取し、TEM 用試料を作製し、TEM にて写真撮影する。（7）写真の磁性粉末の長軸長を図って平均する（測定回数： $n = 100$ ）。

【0036】

このような強磁性粉末は、磁性層組成中に 70 ~ 90 質量% 程度含まれていればよい。強磁性粉末の含有量が多すぎるとバインダの含有量が減少するためカレンダー加工による表面平滑性が悪化しやすくなり、一方、少なすぎると高い再生出力が得られにくくなる。

【0037】

また、バインダとして用いる樹脂材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂やこれらの混合物を好適に使用することができ、

特に制限されるべきものではない。例えば、塩化ビニル-エポキシ系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、セルロース系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、繊維素系樹脂、合成ゴム系樹脂などがあり、これらは一般に磁気記録媒体用に使用されるバインダとしての樹脂材料である。

【0038】

磁性層に用いられるこれらのバインダ樹脂の含有量は、磁性粉末 100 重量部に対して 5～40 重量部、特に 10～30 重量部が好ましい。バインダ樹脂の含有量が少なすぎると磁性層の強度が低下するため、走行耐久性が悪化しやすくなる。一方、多すぎると磁性粉末の含有量が低下するため、電磁変換特性が低下してくる。

【0039】

これらのバインダ樹脂を硬化させる架橋剤としては、例えば、熱硬化型樹脂の場合は、既知の各種ポリイソシアナートを挙げることができ、この架橋剤の含有量はバインダ樹脂 100 重量部に対し、10～30 重量部とすることが好ましい。また、磁性層中には、必要に応じ、分散剤、潤滑剤、研磨材、帯電防止剤、硬化剤などを添加してもよい。これらは、一般に磁性塗料中に添加して用いられるものである。

【0040】

また、溶剤として用いる有機溶剤としては、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどを挙げることができ、これらはバインダの樹脂材料を溶解するのに適し、特に制限されることなく、単独または 2 種以上混合して使用することができる。有機溶剤の添加量は、固形分 (磁性粉末や各種無機粒子等) とバインダ樹脂との合計量 100 重量部に対して 100～900 重量部程度とすればよい。

【0041】

本発明における磁性層の厚さは $0.50\ \mu\text{m}$ 以下とし、好ましくは $0.01\sim 0.50\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.30\ \mu\text{m}$ とする。磁性層が厚すぎると、自己減磁損失や厚み損失が大きくなる。一方、薄すぎると、再生出力が

小さくなる。

【0042】

非磁性層に用いる非磁性粉末としては、各種無機質粉末を用いることができ、好ましくは、針状非磁性粉末、例えば、針状の非磁性酸化鉄 (α -Fe₂O₃) などを挙げることができる。その他、炭酸カルシウム (CaCO₃)、酸化チタン (TiO₂)、硫酸バリウム (BaSO₄)、 α -アルミナ (α -Al₂O₃) 等の各種非磁性粉末を適宜配合してもよい。また、非磁性層にはカーボンブラックを用いることが好ましい。かかるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。

【0043】

カーボンブラックと無機質粉末の配合比率は、重量比で 100/0 ~ 10/90 が好ましい。無機質粉末の配合比率が 90 を上回ると、表面電気抵抗で問題が生じやすくなる。

【0044】

非磁性層用のバインダとして用いる樹脂としては、磁性層と同様のものを適宜用いることができ、特に制限されない。また、磁性層の場合と同様に、研磨材や分散剤等その他の各種添加物を添加してもよい。また、非磁性塗料は、上記磁性層と同様の有機溶剤を同程度の添加量にて用いて作製することができる。

【0045】

非磁性層の厚みは、好ましくは 2.5 μ m 以下、より好ましくは 0.1 ~ 2.3 μ m である。この厚さを 2.5 μ m より厚くしても性能の向上は望めず、却って、塗膜を設ける際、厚みが不均一になりやすい。なお、0.1 μ m よりも薄いと、非磁性層の持つ、磁性層への潤滑剤供給能力が減り、耐久性が悪化する傾向がある。

【0046】

バックコート層は、走行安定性の改善や磁性層の帯電防止等のために、必要に応じて設けることができ、本発明においては必須ではない。バックコート層には、30 ~ 80 質量%のカーボンブラックを含有させることが好ましく、かかるカ

ーボンブラックとしては通常使用されるものであればどのようなものであってもよく、上述の非磁性層に用いるものと同様のものを用いることができる。また、カーボンブラック以外に、必要に応じ、磁性層に用いられるような各種研磨材等の非磁性無機粉末や、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

【0047】

バックコート層の厚さ（カレンダー加工後）は、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。この厚さが $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて走行安定性が低下する傾向にある。一方、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、媒体の走行時にバックコート層の塗膜削れが発生しやすい。

【0048】

また、非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホンセルローストリアセテート、ポリカーボネート等の公知の材料からなるものを適宜使用することができる。その厚さ等についても既知の範囲内で適宜決定することができ、特に制限されるべきものではない。

【0049】

これら PET 等からなる薄い支持体の上に非磁性塗料および磁性塗料を順次塗布して非磁性層および磁性層を形成する際に用いられる塗布方法としては、特に制限されるものではないが、押し出し塗布法、リバースロール塗布法、グラビアロール塗布法、ナイフコート塗布法、ドクターブレード塗布法、キスコート塗布法、カラーコート塗布法、スライドビード塗布法等を用いることができる。中でも、特に、塗布膜厚の均一性の点で、押し出し塗布法が好適である。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例により説明する。

<非磁性層形成のための非磁性塗料組成>

非磁性粉末 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

70重量部（

戸田工業社製、平均長軸長 $0.11\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $57\ \text{m}^2/\text{g}$)
カーボンブラック R760B 30 重量部
(コロンビヤン社製、平均粒径 $30\ \text{nm}$ 、BET比表面積 $63\ \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP
吸油量 $48\ \text{cc}/100\ \text{g}$)
電子線 (EB) 硬化性塩化ビニル共重合体 10 重量部
(東洋紡 (株) 製、TB0246 重合度 300)
EB 硬化性ポリウレタン樹脂 10 重量部
(東洋紡 (株) 製、TB0242 $M_n = 25000$)
分散剤 リン酸エステル (東邦化学 (株) 製、RE610) 2 重量部
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 重量部 (住友化学工業 (株) 製、HIT-60A、平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$)
メチルエチルケトン 100 重量部
トルエン 100 重量部
シクロヘキサノン 90 重量部

【0051】

上記組成のうち有機溶剤の一部を除いた状態で、非磁性粉末等とバインダ溶液とを、ニーダにて高粘度状態で十分に混練処理した。次いで、有機溶剤を適量添加してディゾルバにて十分に攪拌した後、平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ のジルコニアビーズを充填率 74% で充填した分散機において、分散周速 $8.0\ \text{m/s}$ 、滞留時間 30 分にて循環供給しながら予備分散処理を行った。この際の混合液の固形分濃度は 32 質量% であった。

【0052】

得られた混合液にさらに溶剤を加えて希釈し、滞留時間を 10 分として、同様にして本分散処理を行った後、これを 100% 濾過精度 $1\ \mu\text{m}$ のフィルタにて濾過処理し、非磁性塗料を得た。この塗料の固形分濃度は 30 質量% であった。この非磁性塗料を、厚さ $6.2\ \mu\text{m}$ の PEN の非磁性支持体上に、非磁性層の乾燥後の厚みが $2.0\ \mu\text{m}$ となるよう塗布し、乾燥処理、カレンダー表面処理を施した後、EB 硬化処理を行って、非磁性層を形成した。以上のようにして、非磁性層塗布済み原反を作製した。

【0053】

＜実施例 1～4＞

分散機として図2に示すようなピン型ミルを使用して、下記手順に従い、下記の表1に示す分散条件（分散用媒体（ビーズ）平均粒径、分散周速、充填率）にて、以下の組成を有する磁性塗料を作製した。なお、滞留時間については、夫々の場合につき、時間を変えて作製した塗料により磁性層を形成し、その表面粗さを測定することにより表面粗さが変わらなくなる（即ち、十分に分散された状態となる）磁性塗料の分散時間を決定して、それを採用した。

【0054】

＜磁性層形成のための磁性塗料組成＞

強磁性金属磁性粉末	100重量部
(Fe/Co/Al/Y=100/24/5/8 (重量比)、 $H_c=146\text{ kA/m}$ (1850 Oe)、 $\sigma_s=130\text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g)、平均長軸長100nm)	
塩化ビニル-エポキシ系共重合体樹脂	10.0重量部
(日本ゼオン(株)製、MR110)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	10.0重量部
(東洋紡(株)製、UR-8300)	
α -アルミナ	10重量部
(住友化学工業(株)製、HIT60A)	
分散剤 リン酸エステル	2重量部
(東邦化学(株)製、RE610)	
メチルエチルケトン	190重量部
トルエン	190重量部
シクロヘキサノン	580重量部

【0055】

上記組成のうち有機溶剤の一部を除いた状態で、磁性粉末等とバインダ溶液とを、ニーダにて高粘度状態で十分に混練処理した。次いで、有機溶剤を適量添加してディゾルバにて十分に攪拌した後、平均粒径0.8mmのジルコニアビーズ

を充填率 74% で充填した分散機（浅田鉄工製、GMH、ベッセル容量 4 リットル）において、分散周速 8.0 m/s、滞留時間 30 分にて循環供給しながら予備分散処理を行った。この際の混合液の固形分濃度は 30 質量% であった。

【0056】

得られた混合液にさらに溶剤を加えて希釈し、固形分濃度 12 質量% になるよう調整した後、下記の表 1 中に示す分散条件にて、同様にして本分散処理を行った。滞留時間については、上記した手法により、10 分とした。以下の実施例および比較例についても、同様にして滞留時間を決定した。

【0057】

これに硬化剤を 3.3 重量部を添加して混合し、100% 濾過精度 1.0 μm のフィルタにて濾過処理を行って、磁性塗料を得た。この磁性塗料を、非磁性層塗布済み原反上に塗布して、磁場配向処理、乾燥処理、カレンダ表面処理を施して、磁性層を形成した。

【0058】

形成された磁性層表面の表面粗さを評価するために、この面サンプルにつき、サーモマイクロscopes（Thermo Microscopes）社製の AutoProbe M5 の原子間力顕微鏡（AFM）を使用して、下記条件に従い AFM 表面平均粗さ R_a を求めた。この結果を下記の表 1 中に併せて示す。

分析回数; $n = 3$

探針; シリコン単結晶プローブ（ナノセンサーズ社製）

走査モード; ノンコンタクトモード

走査面積（scan area）; $10 \times 10 \mu\text{m}$

画素数; 512×512 データポイント

走査速度（scan rate）; 0.6 Hz

測定環境; 室温、大気中

データ処理; イメージ全体のデータに対して 2 次の傾き補正を縦、横の両方向に行った。

【0059】

〈実施例 5～8〉

強磁性金属磁性粉末として平均長軸長が85 nmのものをを用いた以外は実施例1等と同様にして、本分散処理の条件については下記の表1中に示す平均粒径のビーズ、分散周速、ビーズ充填率、滞留時間および分散機に従い、磁性層を形成した。この面サンプルにつき、実施例1等と同様にしてAFM表面平均粗さRaを求めた結果を、下記の表1中に併せて示す。

【0060】

〈比較例1および実施例9～11〉

強磁性金属磁性粉末として平均長軸長が75 nmのものをを用いた以外は実施例1等と同様にして、本分散処理の条件については下記の表1中に示す平均粒径のビーズ、分散周速、ビーズ充填率、滞留時間および分散機に従い、磁性層を形成した。この面サンプルにつき、実施例1等と同様にしてAFM表面平均粗さRaを求めた結果を、下記の表1中に併せて示す。

【0061】

〈比較例2、3および実施例12、13〉

強磁性金属磁性粉末として平均長軸長が60 nmのものをを用いた以外は実施例1等と同様にして、本分散処理の条件については下記の表1中に示す平均粒径のビーズ、分散周速、ビーズ充填率、滞留時間および分散機に従い、磁性層を形成した。この面サンプルにつき、実施例1等と同様にしてAFM表面平均粗さRaを求めた結果を、下記の表1中に併せて示す。

【0062】

〈比較例4～6および実施例14、15〉

強磁性金属磁性粉末として平均長軸長が45 nmのものをを用いた以外は実施例1等と同様にして、本分散処理の条件については下記の表1中に示す平均粒径のビーズ、分散周速、ビーズ充填率、滞留時間および分散機に従い、磁性層を形成した。この面サンプルにつき、実施例1等と同様にしてAFM表面平均粗さRaを求めた結果を、下記の表1中に併せて示す。

【0063】

【表 1】

	磁性粉末 平均長軸長 [nm]	ビーズ 平均粒径 [μm]	滞留時間 [min]	分散周速 [m/sec]	ビーズ 充填率 [%]	分散機 機種*	AFM Ra [nm]	粗さ 判定
実施例 1	100	0.8	10	8.0	74	A	4.8	○
実施例 2	100	0.65	10	8.0	74	A	4.8	○
実施例 3	100	0.5	10	8.0	74	A	4.8	○
実施例 4	100	0.3	20	8.0	85	B	4.6	○
実施例 5	85	0.8	10	8.0	74	A	4.3	△
実施例 6	85	0.65	10	8.0	74	A	4.1	○
実施例 7	85	0.5	10	8.0	74	A	4.1	○
実施例 8	85	0.3	20	8.0	85	B	4.0	○
比較例 1	75	0.8	10	8.0	74	A	3.9	×
実施例 9	75	0.65	10	8.0	74	A	3.7	△
実施例 10	75	0.5	10	8.0	74	A	3.5	○
実施例 11	75	0.3	20	8.0	85	B	3.4	○
比較例 2	60	0.8	10	8.0	74	A	3.8	×
比較例 3	60	0.65	20	8.0	74	A	3.6	×
実施例 12	60	0.5	30	8.0	74	A	3.3	△
実施例 13	60	0.3	30	8.0	85	B	3.1	○
比較例 4	45	0.8	10	8.0	74	A	3.8	×
比較例 5	45	0.65	20	8.0	74	A	3.5	×
比較例 6	45	0.5	30	8.0	74	A	3.3	×
実施例 14	45	0.3	30	8.0	85	B	3.0	○
実施例 15	45	0.1	20	12.0	85	C	3.0	○

* A: 浅田鉄工 (株) 製 GMH、B: アシザワ (株) 製 LMZ、C: コトブ
キ技研 (株) 製 SAM

【0064】

上記表 1 中に示す磁性層の AFM 平均表面粗さ Ra の判定基準としては、同一

平均長軸長の磁性粉末を用いた場合に、各平均粒径のビーズにより得られる粗さの中で最も良好な粗さを基準とし、その粗さ数値に対して悪化の度合いが5%未満のものを○、5%以上10%未満を△、10%以上を×とした。粗さが10%以上悪化すると、テープ特性（エラーレート等）に悪影響が大きいので、判定としては、○および△はOK、×はNGとした。磁性粉末の平均長軸長に対応するAFM平均表面粗さRaの値をビーズ平均粒径ごとに表したグラフを図4に、粗さ判定結果を示すグラフを図5に、夫々示す。なお、図5中の直線は、 $y \leq 0.01x$ のグラフである。

【0065】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、分散条件を適切に設定することにより、高記録密度化に対応した微粒子の磁性粉末の分散を良好に行って、分散性に優れた磁性塗料を得ることができ、これを用いることで、良好な表面平滑性を有する磁気記録媒体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

磁性塗料を製造する際の塗料組成物の塗料化工程の一例を示すフローチャートである。

【図2】

分散機の一例としてのピン型ミルを示す概略断面図である。

【図3】

(イ) 分散機の一例としてのサンドミルを示す概略断面図である。

(ロ) サンドミルの回転ディスクを示す平面図である。

【図4】

磁性粉末の平均長軸長に対応するAFM平均表面粗さRaの値を、ビーズ平均粒径ごとに表したグラフである。

【図5】

粗さ判定結果を示すグラフである。

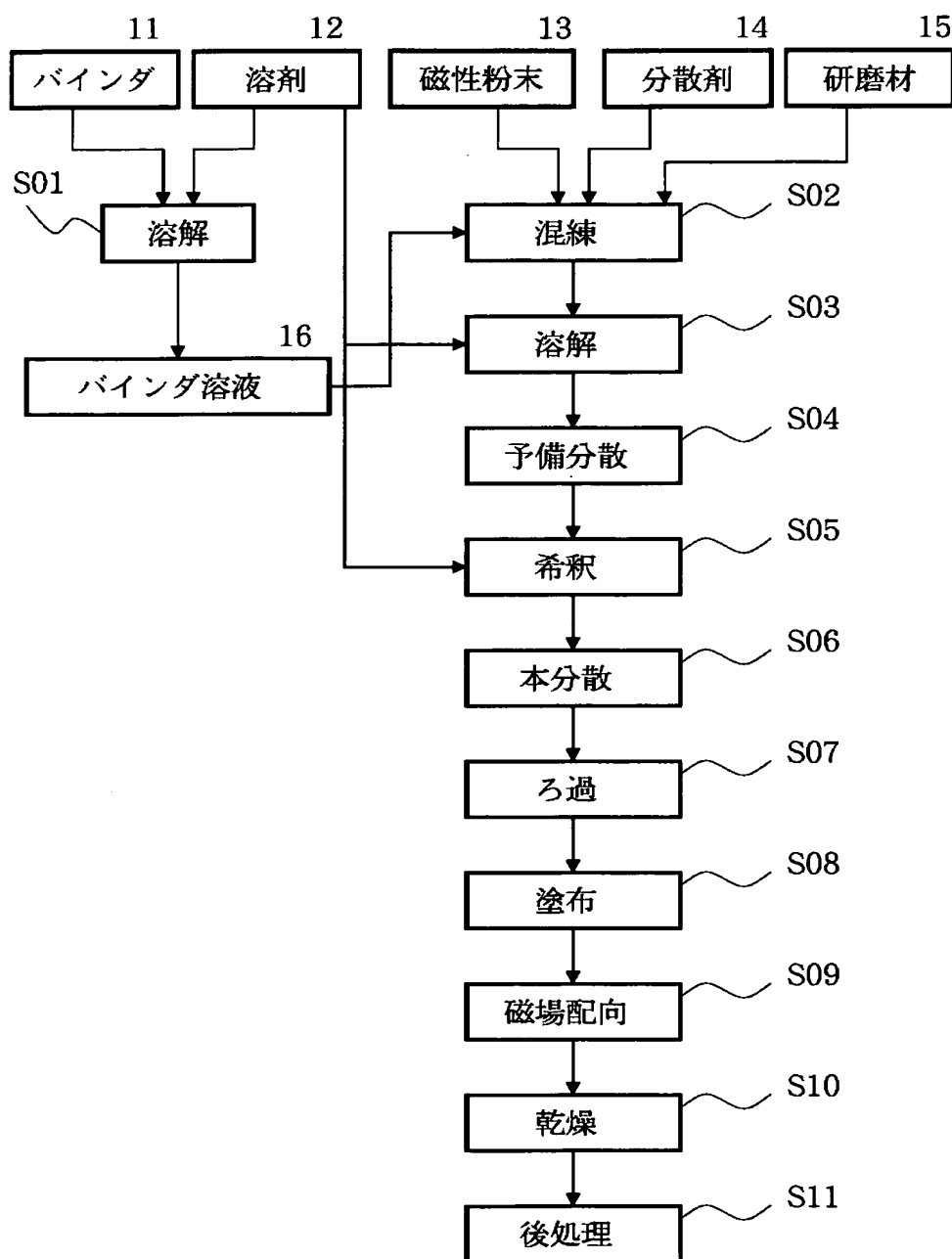
【符号の説明】

- 1 ピン型ミル
- 2、2 2 容器（ベッセル）
- 3 第一のピン
- 4、2 4 回転軸
- 5 第 2 のピン
- 6、2 6 混合液の入口
- 7、2 7 混合液の出口
- 8、2 8 分散用媒体（ビーズ）
- 2 1 サンドミル
- 2 5 回転ディスク

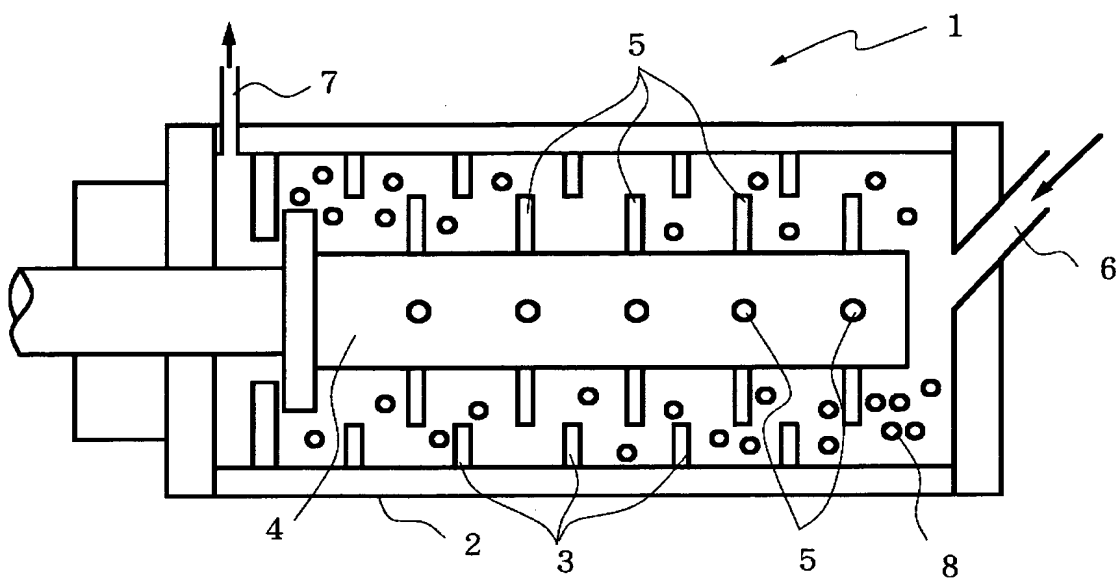
【書類名】

図面

【図 1】

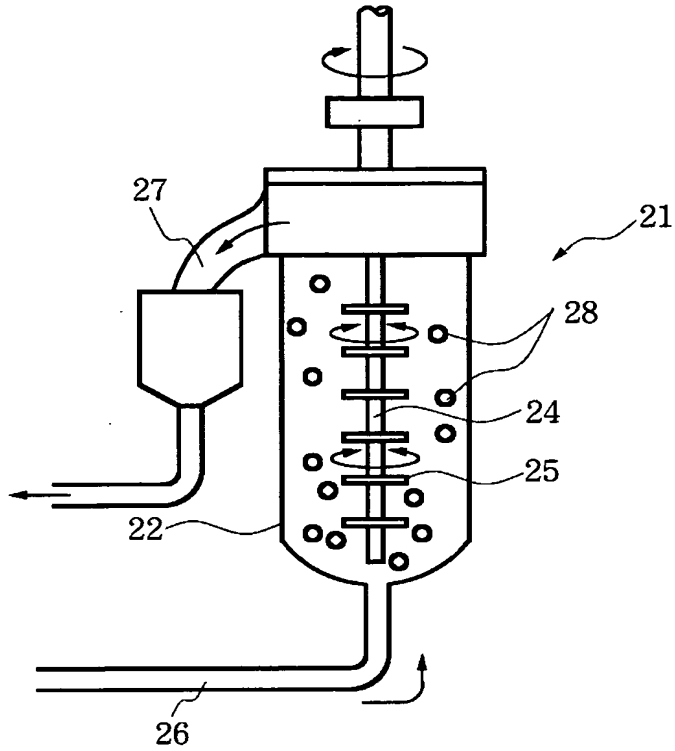


【図 2】

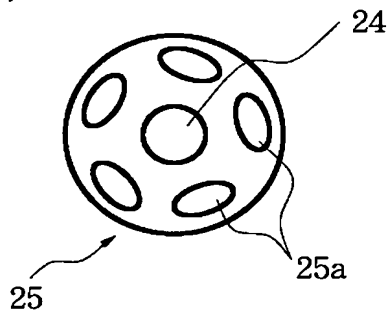


【図 3】

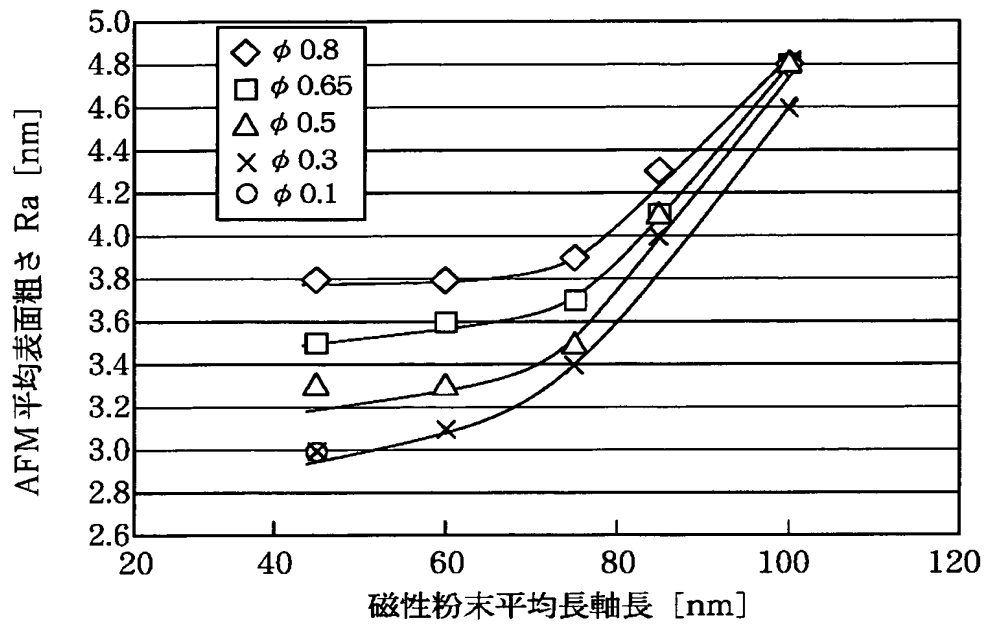
(イ)



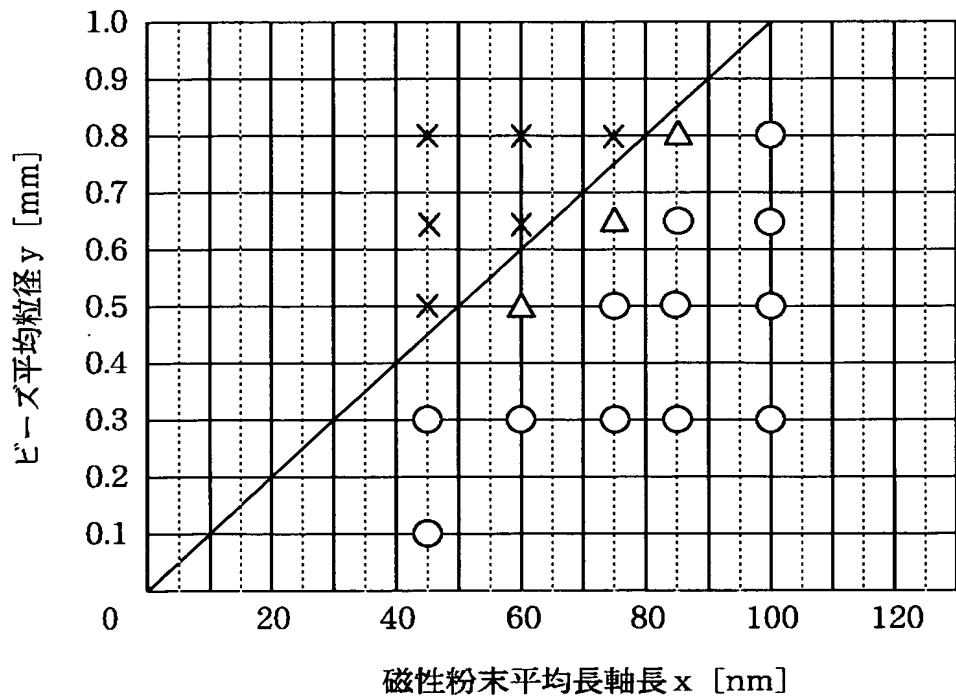
(ロ)



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散条件を適切に設定することにより、高記録密度化に対応した微粒子の磁性粉末の分散を良好に行って、分散性に優れた磁性塗料を得ることができる磁性塗料の製造方法、および、良好な表面平滑性を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 少なくともバインダと、溶剤と、磁性粉末とを含有する混合液を、分散用媒体を用いた分散機にて、予備分散工程および本分散工程の2つの分散工程により分散させて磁性塗料を製造するにあたり、本分散工程として、磁性粉末の平均長軸長 x (nm) との間で下記式、

$$y \leq 0.01x$$

の関係を満足する平均粒径 y (nm) の分散用媒体を用いた分散を行い、磁性塗料を得る。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-018540
受付番号	50300131081
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 1月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 8 5 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

ティーディーケー株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

T D K 株式会社